

Hirao et al

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-239840

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

G 0 3 F 7/027

5 1 3

G 0 3 F 7/027

5 1 3

B 3 2 B 27/40

B 3 2 B 27/40

C 0 8 F 2/48

C 0 8 F 2/48

290/06

290/06

C 0 9 D 175/16

C 0 9 D 175/16

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-47801

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月3日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 富田 宏朗

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 木下 泰彦

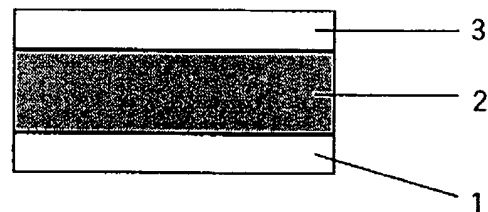
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 サンドブラスト用感光性樹脂組成物及びその用途

(57) 【要約】

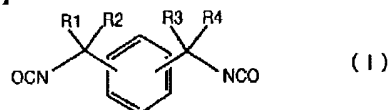
【課題】 ガラス、低融点ガラス、セラミック等の被加工基材に適用する際に感度、解像度、現像性、密着性に優れ、サンドブラスト用のマスク材として被加工基材に微細なパターンを歩留まりよく加工できる材料及び加工方法を提供する。

【解決手段】 末端に水酸基を有するポリマーと、特定のポリイソシアネートと、活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物より得られるポリウレタンプレポリマーと、アルカリ可溶性高分子と、エチレン性不飽和付加重合性モノマーと、光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、及び支持体、前記感光性樹脂組成物、保護層を順次積層してなる感光性樹脂積層体を作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 末端に水酸基を有するポリマー、
下記一般式(1)で示されるポリイソシアネート、
【化1】



(式中、R1～R4は水素又はアルキル基)及び活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物より得られるポリウレタンプレポリマー、(ii) アルカリ可溶性高分子化合物、(iii) エチレン性不飽和付加重合性モノマー、及び(iv) 光重合開始剤を含有することを特徴とするサンドブラスト用感光性樹脂組成物。

【請求項2】 支持体(A)上に、請求項1記載のサンドブラスト用感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層(B)を有するサンドブラスト用感光性樹脂積層体。

【請求項3】 被加工基材上に請求項1記載のサンドブラスト用感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を形成し、露光工程、現像工程によりレジストパターンを形成した後、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面加工方法。

【請求項4】 被加工基材上に請求項2記載のサンドブラスト用感光性樹脂積層体を用いて感光性樹脂層を形成し、露光工程、現像工程によりレジストパターンを形成した後、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面加工方法。

【請求項5】 被加工基材がプラズマディスプレイパネルである、請求項3又は請求項4記載の表面加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はサンドブラスト用感光性樹脂組成物に関し、更に詳しくはガラス、低融点ガラス、セラミック等の被加工基材に適用する際に感度、解像度、現像性、密着性に優れ、サンドブラスト用のマスク材として被加工基材に微細なパターンを歩留まりよく加工できる感光性樹脂組成物、及びそれを用いた感光性樹脂積層体、及びそれを用いた表面加工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ガラス、セラミック、陶磁器、石材、合成樹脂、金属、皮革等被加工基材の表面にサンドブラストにより凹凸のパターンを加工する際に、感光性樹脂組成物がマスク材として使用されている。このようなサンドブラスト用のマスク材として用いられる感光性樹脂組成物としては、例えば、特開昭55-103554号公報に開示されている不飽和ポリエステルと不飽和モノマー及び光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物や、特開昭60-20861号公報に開示されている末

端にアクリレート基またはメタクリレート基を持つウレタンプレポリマーと不飽和モノマー及び光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物、特開平2-69754号公報に開示されているポリビニルアルコールとジアゾ樹脂からなる感光性樹脂組成物、特開平6-161097号公報、特開平6-161098号公報に開示されている末端にエチレン性不飽和二重結合を有するウレタンオリゴマー、セルロース誘導体若しくはエチレン性不飽和二重結合含有化合物、光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物、特開平8-54734号公報に開示されているカルボキシ変性ウレタン(メタ)アクリレート化合物、アルカリ可溶性高分子化合物と光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物、及び特開平8-305017号公報に開示されている末端にアクリレート又はメタクリレート基を持つウレタン化合物とアルカリ可溶性高分子化合物と光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物などが挙げられる。

【0003】ところで、近年フォトリソグラフィ技術及びサンドブラスト技術の進歩に伴い、ガラスやセラミックを300μmピッチ以下の微細なパターンに加工することが可能になってきた。例えば特公平7-22893号公報にはサンドブラスト装置を用いて微細な低融点ガラスのパターンを形成する方法が開示されている。このようなサンドブラストによる微細パターン加工においてマスク材としての感光性樹脂組成物に要求される性能も多様かつ高度なものになってきている。

【0004】すなわち、サンドブラスト用マスク材としての感光性樹脂組成物に要求される性能としては、300μmピッチ以下のレジストパターンが低露光量で形成可能となるよう高感度・高解像度であること、現像時にレジストパターンが被加工基材から剥がれないよう密着性に優れること、サンドブラスト時に研磨材によるダメージを受けずに被加工基材を微細なパターンに加工できるよう耐サンドブラスト性を有すること等が要求されている。また、被加工基材がガラスや低融点ガラスの場合には、アルカリによるダメージをできる限り低減する為、現像時間や剥離時間をできる限り短くすることが求められている。

【0005】しかしながら、前述した従来の感光性樹脂組成物では感度が低く、レジストパターンの形成に多大な露光量を要したり、現像性が悪く微細なレジストパターンを解像するのが困難であったり、或いは解像するのに多大な現像時間を要したり、現像時に被加工基材との密着性が低い為にレジストパターンが剥がれてしまったり、サンドブラスト時にレジストラインが欠けたり磨耗したりチッピングを起こして剥がれてしまう等の問題があった。特に被加工基材に加工するパターンピッチが狭まる程上記の問題は顕著に見られるようになり、上記の要求性能を満足し、被加工基材を微細なパターンに歩留まりよく加工できる感光性樹脂組成物が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の問題点を解消し、ガラス、低融点ガラス、セラミック等の被加工基材に適用する際に感度、解像度、現像性、密着性に優れ、サンドブラスト用のマスク材として被加工基材に微細なパターンを歩留まりよく加工できる感光性樹脂組成物、及びそれを用いた感光性樹脂積層体及びそれを用いた表面加工方法を提供することにある。

【0007】

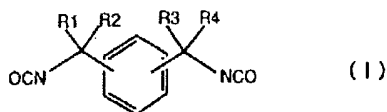
【課題を解決する為の手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のウレタンプレポリマーを含有する感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性樹脂積層体を用いることにより上述した課題を解決しうることを見出した。すなわち、本願の第1発明は、

(i) 末端に水酸基を有するポリマー、下記一般式

(I) で示されるポリイソシアネート、

【0008】

【化2】



【0009】(式中、R1～R4は水素又はアルキル基)及び活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物より得られるポリウレタンプレポリマー、(ii) アルカリ可溶性高分子化合物、(iii) エチレン性不飽和付加重合性モノマー、及び(iv) 光重合開始剤を含有することを特徴とするサンドブラスト用感光性樹脂組成物である。

【0010】本願の第2発明は、支持体(A)上に、第1発明のサンドブラスト用感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層(B)を有するサンドブラスト用感光性樹脂積層体である。また、この感光性樹脂積層体において、必要に応じ、感光性樹脂層(B)上に保護層(C)を設けることもできる。

【0011】本願の第3発明は、被加工基材上に第1発明のサンドブラスト用感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を形成し、露光工程、現像工程によりレジストパターンを形成した後、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面加工方法である。本願の第4発明は、被加工基材上に第2発明のサンドブラスト用感光性樹脂積層体を用いて感光性樹脂層を形成し、露光工程、現像工程によりレジストパターンを形成した後、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面加工方法。

【0012】本願の第5発明は、被加工基材がプラズマディスプレイパネルである、上記第3発明または第4発明の表面加工方法。以下、本発明を詳細に説明する。本発明の(i)成分のポリウレタンプレポリマーは、末端に水酸基を有するポリマーとポリイソシアネートから誘

導されたポリウレタンの末端イソシアネート基に対して、活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を反応させることによって得られる。

【0013】末端に水酸基を有するポリマーとしては、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールなどのポリオールや、末端水酸基を有する1、4-ポリブタジエン、水添または非水添1、2-ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。本発明で用いられる、ポリイソシアネートは前記一般式(I)で示される化合物である。式中のR1～R4は水素又はアルキル基である。このようなポリイソシアネートとしては、O-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、 α -メチル-O-キシリレンジイソシアネート、 α -メチル-m-キシリレンジイソシアネート、 α -メチル-p-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α' -ジメチル-O-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α' -ジメチル-m-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α' -ジメチル-p-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α 、 α' -トリメチル-O-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α 、 α' -トリメチル-m-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α 、 α' -トリメチル-p-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチル-O-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチル-p-キシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0014】活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物としては、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0015】(i)成分のポリウレタンプレポリマーのエチレン性不飽和結合濃度は、 $2 \times 10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/g}$ が好ましい。 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 未満では十分に架橋せず耐サンドブラスト性の著しい低下を招き、 10^{-2} mol/g を越えると硬化膜が硬くなり過ぎて耐サンドブラスト性が悪化する。(i)成分のポリウレタンプレポリマーの数平均分子量は1,500～50,000が好ましい。数平均分子量が1,500未満の場合耐サンドブラスト性が低下するし、50,000より大きいと露光後の現像性が著しく低下する。耐サンドブラスト性及び現像性の点から2,000～30,000の数平均分子量がより好ましい。ここでいう数平均分子量とはGPC法によるポリスチレン換算数平均分子量のことである。

【0016】(i)成分のポリウレタンプレポリマーの含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で10~70重量%、好ましくは20~65重量%、より好ましくは25~60重量%である。この量が10重量%未満であると十分な耐サンドブラスト性が得られないし、70重量%を越えると十分に架橋せず耐サンドブラスト性が低下すると共に感度が著しく低下する。

【0017】(i)成分のポリウレタンプレポリマーはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の(ii)成分のアルカリ可溶性高分子化合物としてはカルボン酸含有ビニル共重合体やカルボン酸含有セルロース等が挙げられる。カルボン酸含有ビニル共重合体とは α 、 β -不飽和カルボン酸の中から選ばれる少なくとも1種の第1単量体と、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドとその窒素上の水素をアルキル基またはアルコキシ基に置換した化合物、スチレン及びスチレン誘導体、(メタ)アクリロニトリル、及び(メタ)アクリル酸グリシジルの中から選ばれる少なくとも1種の第2単量体をビニル共重合して得られる化合物である。

【0018】カルボン酸含有ビニル共重合体に用いられる第1単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸半エステル等が挙げられ、それぞれ単独で用いてもよいし2種以上を組み合わせてもよい。カルボン酸含有ビニル共重合体における第1単量体の割合は、15~40重量%、好ましくは20~35重量%である。その割合が15重量%未満であるとアルカリ水溶液による現像が困難になる。その割合が40重量%を越えると、重合中に溶媒に不溶となる為合成が困難になる。

【0019】カルボン酸含有ビニル共重合体に用いられる第2単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられ、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。カルボン酸含有ビニル共重合体における第2単量体の割合は、60~85重量%、好ましくは65~80重量%である。

【0020】カルボン酸含有ビニル共重合体の重量平均

分子量は、2万~30万の範囲であり、好ましくは3万~15万である。この場合の重量平均分子量とはGPC法によるポリスチレン換算重量平均分子量のことである。この重量平均分子量が2万未満であると、硬化膜の強度が小さくなる。この重量平均分子量が30万を越えると、感光性樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ塗工性が低下する。

【0021】カルボン酸含有セルロースとしては、セルロースアセテートフタレート、ヒドロキシエチル・カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。(ii)成分のアルカリ可溶性高分子の含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で10~70重量%、好ましくは20~65重量%、より好ましくは25~60重量%である。この量が10重量%未満であると、アルカリ現像液に対する分散性が低下し現像時間が著しく長くなる。この量が70重量%を越えると、感光性樹脂層の光硬化が不十分となり、耐サンドブラスト性が低下する。

【0022】本発明の(iii)成分の、エチレン性不飽和付加重合性モノマーとしては、公知の種類の化合物を使用できる。例えば、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、 β -ヒドロキシプロピル β' -(アクリロイルオキシ)プロピルフタレート、1,4-テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート、ビス(トリエチレングリコールメタクリレート)ノナプロピレングリコール、ビス(テトラエチレングリコールメタクリレート)ポリプロピレングリコール、ビス(トリエチレングリコールメタクリレート)ポリプロピレングリコール、ビス(ジエチレングリコールアクリレート)ポリプロピレングリコール、4-ノルマルオクチルフェノキシペンタエチレングリコールトリプロピレングリコールアクリレート、フェノキシテトラプロピレングリコールテ

トラエチレングリコールアクリレート、ビスフェノールA系(メタ)アクリル酸エステルモノマーの分子中にエチレンオキシド鎖とプロピレンオキシド鎖の双方を含む化合物などが挙げられる。また、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどの多価イソシアネート化合物と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化合物なども用いることができる。この場合のウレタン化合物はGPCによるポリスチレン換算数平均分子量で1,500未満のものである。これらのエチレン性不飽和付加重合性モノマーはそれぞれ単独で用いてもよいし2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】(iii)成分のエチレン性不飽和付加重合性モノマーの含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で5~40重量%、好ましくは10~35重量%である。その割合が5重量%未満であると十分に架橋せず耐サンドブラスト性が低下する。その割合が40重量%を越えると硬化膜が硬くなりすぎて耐サンドブラスト性が低下する。

【0024】本発明の(iv)成分の、光重合開始剤としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-フルオロチオキサントン、4-フルオロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン[ミヒラーズケトン]、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの芳香族ケトン類、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、 α 、 α -ジメトキシ- α -モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、フェニルグリシン、さらに1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2- α -ベンゾイルオキシム、2,3-ジオキソ-3-フェニルプロピオン酸エチル-2-(α -ベンゾイルカルボニル)-オキシム等のオキシムエステル類、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノ安息香酸及びp-ジイソプロピルアミノ安息香酸及びこれらのアルコールとのエステル化合物、p-ヒドロキシ安息香酸エステルなどが挙げられる。その中でも特に2-(α -クロロフェニル)-4,

5-ジフェニルイミダゾリル二量体とミヒラーズケトン若しくは4,4'- α -(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンの組み合わせが好ましい。

【0025】(iv)成分の光重合開始剤の含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で0.01~20重量%、好ましくは1~10重量%含まれる。この量が0.01%より少ないと感度が十分でない。またこの量が20重量%より多いと紫外線吸収率が高くなり、感光性樹脂層の底の部分の硬化が不十分になる。感光性樹脂組成物の熱安定性、保存安定性を向上させる為に本発明の感光性樹脂組成物にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましい。このようなラジカル重合禁止剤としては、例えばp-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、 α -ナフチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ- α -ナフチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6- α -ナフチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- α -ナフチルフェノール)等が挙げられる。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物には染料、顔料等の着色物質が含有されていてもよい。このような着色物質としては、例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジェンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、バイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。

【0027】また、本発明の感光性樹脂組成物に光照射により発色する発色系染料を含有させてもよい。このような発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばトリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコクリスタルバイオレット]、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコマラカイトグリーン]等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン等が挙げられる。

【0028】さらに本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有させてもよい。このような添加剤としては、例えばジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、 α -トルエンスルホン酸アミド、 α -トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-n-プロピル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチル、ポリプロピレングリコール等が挙げ

られる。

【0029】本発明の感光性樹脂組成物は、用途目的に応じて、液状のままバーコーター、ロールコーターやスピンコーター等を用いて被加工基材上に塗布し感光性樹脂層を形成したり、支持体（A）上に本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層（B）、及び必要に応じて保護層（C）を順次積層し感光性樹脂積層体とした後、被加工基材上にラミネートすることによって用いることができる。

【0030】前記感光性樹脂積層体の支持体（A）とは、本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を支持する為のフィルムであり、活性光線を透過させる透明な材料が好ましい。このような材料としては10～100 μ m厚程度のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートなどの合成樹脂フィルムがあるが、通常適度な可とう性と強度を有するポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【0031】前記感光性樹脂積層体には必要に応じて保護層（C）を積層する。感光性樹脂層（B）との密着力において、感光性樹脂層と支持体との密着力よりも感光性樹脂層と保護層の密着力が充分小さいことがこの保護層に必要な特性であり、これにより保護層が容易に剥離できる。このような保護層に用いられるフィルムとしては、例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等がある。

【0032】支持体（A）、感光性樹脂層（B）、及び保護層（C）を順次積層して感光性樹脂積層体を作成する方法は、従来知られている方法で行うことができる。例えば感光性樹脂層（B）に用いる感光性樹脂組成物を、これらを溶解する溶剤と混ぜ合わせ均一な溶液にし、まず支持体（A）上にバーコーターやロールコーターを用いて塗布して乾燥し、支持体上に感光性樹脂層（B）を積層する。次いで、この感光性樹脂層（B）上に保護層（C）を積層することにより感光性樹脂積層体を作成することができる。

【0033】次に、本発明の感光性樹脂積層体を用いて被加工基材上に微細なパターンを加工する方法の1例について図2を用いて説明する。図1の感光性樹脂積層体の保護層を剥がしながら被加工基材上にホットロールラミネーターを用いて密着させるラミネート工程、所望の微細パターンを有するフォトマスクを支持体上に密着させ活性光線源を用いて露光を施す露光工程、支持体を剥離した後アルカリ現像液を用いて感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去、微細なレジストパターンを被加工基材上に形成する現像工程、形成されたレジストパターン上からブラスト材を吹き付け被加工基材を目的の深さに切削するサンドブラスト処理工程、レジストパターンをアルカリ剥離液を用いて被加工基材から除去する剥離工程を経て、被加工基材上に微細なパターンを加工することができる。

【0034】前記露光工程において用いられる活性光線源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプなどが挙げられる。また、より微細なレジストパターンを得るためには平行光光源を用いるのがより好ましい。前記現像工程において用いられるアルカリ現像液としては通常炭酸ナトリウム水溶液や界面活性剤水溶液等が用いられる。

【0035】前記サンドブラスト処理工程に用いるブラスト材は公知のものが用いられ、例えばSiC、SiO₂、Al₂O₃、ZrO、ガラス等の2～100 μ m程度の微粒子が用いられる。前記剥離工程に用いる剥離液としては通常水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液等が用いられる。なお、剥離工程の代わりに高温でレジストパターンを焼き飛ばす工程を設けることも可能である。

【0036】本発明の感光性樹脂組成物及び感光性樹脂積層体は電子ディスプレイ、特にプラズマディスプレイパネルの製造に好適である。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明の実施の形態をさらに詳しく説明する。また、実施例及び比較例における評価は次の方法により行った。

（1）現像性

ソーダガラス上に感光性樹脂層を形成し、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液をスプレーし、未露光の感光性樹脂層が溶解するのに要する最小現像時間を測定した。

【0038】（2）レジストライン密着性

露光の際の露光部と未露光部の幅が1：100の比率のラインパターンを通して、露光した。最小現像時間の1.5倍の現像時間で現像し、硬化レジストラインが正常に形成されている最小マスク幅をレジストライン密着性の値とした。この密着性により次の様にランク分けした。

50 μ m以下：◎

50 μ mを越え70 μ m以下：○

70 μ mを越え100 μ m以下：△

100 μ mを越える：×

（3）耐サンドブラスト性

感光性樹脂層にフォトマスク無しで全面露光を施した。次いでブラスト材吐出ノズルサンプル間距離を100mm、研磨剤塗出圧力3kg/cm²に設定し、ブラスト材にガラスビーズ#200を使用し、サンドブラストを行った。樹脂層が磨耗して貫通孔が生じるまでの時間（磨耗時間）を測定した。この磨耗時間により次の様にランク分けした。

30秒未満：×

30秒以上60秒未満：△

60秒以上：○

【0039】

【実施例1～20、比較例1～30】

11

(感光性樹脂積層体の作成) 表1~表5に示す組成の感光性樹脂組成物を混合し、感光性樹脂組成物の溶液を厚さ20 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、90℃の乾燥機中で4分間乾燥して40 μ m厚みの感光性樹脂組成物層を形成した。次に、感光性樹脂層の表面上に30 μ m厚みのポリエチレンフィルムを張り合わせて感光性樹脂積層体を得た。

【0040】(被加工基材) サンドブラスト加工に用いる被加工基材はソーダガラス及び以下の方法で作成したガラスペースト塗工済みソーダガラスの2種類を用いた。ソーダガラス上に、アラズマディスプレイ用ガラスペースト(日本電気硝子社製 PLS-3150)をスクリーン印刷法を用いて、ガラスペーストの乾燥後の厚みが150 μ mとなるようにソーダガラス上に塗布、乾燥しガラスペースト塗工済みソーダガラスを作成した。

【0041】(ラミネート) 感光性樹脂積層体のポリエチレンフィルムを剥がしながら、被加工基材にホットロールラミネーター(旭化成工業製「AL-70」)により105℃でラミネートした。エア圧力は3.5kg/cm²ゲージとし、ラミネート速度は1.0m/minとした。

【0042】(露光) 感光性樹脂層にフォトマスク無しあるいは評価に必要なフォトマスクを通して、超高圧水銀ランプ(オーク製作所製HMW-801)により150mJ/cm²で露光した。

(現像) ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を所定時間スプレーし感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去した。

【0043】実施例及び比較例の組成と結果を表1~表5に示す。なお、表1~表5に示す組成の略号は、以下に示すものである。

P-1: メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル(重量比が23/52/25)の組成を有し重量平均分子量が13万である共重合体の35%メチルエチルケトン溶液。

【0044】P-2: メタクリル酸/メタクリル酸メチル/スチレン/アクリロニトリル(重量比が30/25/25/20)の組成を有し重量平均分子量が8万である共重合体の35%メチルエチルケトン溶液。

P-3: メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル(重量比が25/65/10)の組成を有し重量平均分子量が8万である共重合体の29%メチルエチルケトン溶液。

【0045】P-4: メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル(重量比が20/40/40)の組成を有し重量平均分子量が10万である共重合体の29%メチルエチルケトン溶液。

O-1: ウレタンプレポリマーA

(ウレタンプレポリマーAの製造) ポリ(エチレンジリ

12

コールアジペート) ジオール(水酸基価56.1) 200重量部と触媒としてジブチル錫ジラウレート(以下BTLと略記する) 0.01gを反応容器に入れよく混合した。そこにm-キシリレンジイソシアネート(以下mXDIと略記する) 23.0重量部を添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させた後2-ヒドロキシエチルアクリレート(分子量116)を5.8重量部添加しよく攪拌した。約2時間反応させたところで反応を止め、ウレタンプレポリマーAを得た。ウレタンプレポリマーAの数平均分子量は15,000であった。

【0046】O-2: ウレタンプレポリマーB(ウレタンプレポリマーBの製造) α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート(以下mTMXDIと略記する) 30.0重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーAと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーBを得た。ウレタンプレポリマーBの数平均分子量は15,000であった。

【0047】O-3: ウレタンプレポリマーC(ウレタンプレポリマーCの製造) イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと略記する) 27.3重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーAと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーCを得た。ウレタンプレポリマーCの数平均分子量は15,000であった。

【0048】O-4: ウレタンプレポリマーD(ウレタンプレポリマーDの製造) ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HMDIと略記する) 20.5重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーAと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーDを得た。ウレタンプレポリマーDの数平均分子量は、15,000であった。

【0049】O-5: ウレタンプレポリマーE(ウレタンプレポリマーEの製造) トリレンジイソシアネート(2,4-体/2,6体モル比率4/1、以下TDIと略記する) 21.3重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーAと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーEを得た。ウレタンプレポリマーEの数平均分子量は15,000であった。

【0050】O-6: ウレタンプレポリマーF(ウレタンプレポリマーFの製造) ポリ(1,4-ブタンジオールアジペート) ジオール(水酸基価44.9) 100重量部とポリオキシエチレン(EO)-オキシプロピレン(PO)ブロック共重合体ジオール(EO/POモル比1/4、水酸基価44.9) 100重量部と触媒としてBTL 0.01gを反応容器に入れよく混合した。そこにmXDI 17.8重量部を添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させた後2-ヒドロキシエチルアクリレート(分子量116)を3.9重量部添加しよく攪拌した。約2時間反応させたところで反応を止め、ウレタンプレポリマーFを得た。ウレタンプレポリマーFの数平均分

13

子量は21,000であった。

【0051】O-7:ウレタンプレポリマーG
(ウレタンプレポリマーGの製造) mTMDI 23. 2重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーFと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーGを得た。ウレタンプレポリマーGの数平均分子量は21,000であった。

【0052】O-8:ウレタンプレポリマーH
(ウレタンプレポリマーHの製造) IPDI 21. 1重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーFと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーHを得た。ウレタンプレポリマーHの数平均分子量は21,000であった。

【0053】O-9:ウレタンプレポリマーI
(ウレタンプレポリマーIの製造) HMDI 15. 9重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーFと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーIを得た。ウレタンプレポリマーIの数平均分子量は21,000であった。

【0054】O-10:ウレタンプレポリマーJ
(ウレタンプレポリマーJの製造) TDI 16. 4重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーFと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーJを得た。ウレタンプレポリマーJの数平均分子量は21,000であった。

【0055】O-11:ウレタンプレポリマーK
(ウレタンプレポリマーKの製造) ポリプロピレングリコール(水酸基価74.8) 200重量部と触媒としてBTL 0.01gを反応容器に入れよく混合した。そこにmXDI 31.3重量部を添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させた後2-ヒドロキシエチルアクリレート(分子量116)を8.5重量部添加しよく攪拌した。約2時間反応させたところで反応を止め、ウレタンプレポリマーKを得た。ウレタンプレポリマーKの数平均分子量は10,000であった。

【0056】O-12:ウレタンプレポリマーL
(ウレタンプレポリマーLの製造) mTMDI 41. 0重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーKと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーLを得た。ウレタンプレポリマーLの数平均分子量は10,000であった。

【0057】
O-13:ウレタンプレポリマーM(ウレタンプレポリマーMの製造) IPDI 37. 2重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーKと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーMを得た。ウレタンプレポリマーMの数平均分子量は10,000であった。

【0058】O-14:ウレタンプレポリマーN
(ウレタンプレポリマーNの製造) HMDI 27. 9重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーKと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーNを得た。ウレタンプレポリマーNの数平均分子量は10,000であった。

14

【0059】O-15:ウレタンプレポリマーO
(ウレタンプレポリマーOの製造) TDI 28. 9重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーKと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーOを得た。ウレタンプレポリマーOの数平均分子量は10,000であった。

【0060】O-16:ウレタンプレポリマーP
(ウレタンプレポリマーPの製造) ポリエチレングリコール(水酸基価112.2) 150重量部とポリ(1,6-ヘキサジオールアジペート) ジオール50重量部と触媒としてBTL 0.01gを反応容器に入れよく混合した。そこにmXDI 46.0重量部を添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させた後2-ヒドロキシエチルメタクリレート(分子量130)を17.5重量部添加しよく攪拌した。約2時間反応させたところで反応を止めウレタンプレポリマーPを得た。ウレタンプレポリマーPの数平均分子量は5,000であった。

【0061】O-17:ウレタンプレポリマーQ
(ウレタンプレポリマーQの製造) mTMDI 60. 7重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーPと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーQを得た。ウレタンプレポリマーQの数平均分子量は5,000であった。

【0062】O-18:ウレタンプレポリマーR
(ウレタンプレポリマーRの製造) IPDI 54. 9重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーPと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーRを得た。ウレタンプレポリマーRの数平均分子量は5,000であった。

【0063】O-19:ウレタンプレポリマーS
(ウレタンプレポリマーSの製造) HMDI 41. 0重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーPと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーSを得た。ウレタンプレポリマーSの数平均分子量は5,000であった。

【0064】O-20:ウレタンプレポリマーT
(ウレタンプレポリマーTの製造) TDI 42. 5重量部を用いた他は、ウレタンプレポリマーPと同様に反応させ、ウレタンプレポリマーTを得た。ウレタンプレポリマーTの数平均分子量は5,000であった。

【0065】M-1:ノナエチレングリコールジアクリレート

40 M-2:ヘキサメチレンジイソシアナートとトリプロピレングリコールモノメタクリレートとのウレタン化物

M-3:トリメチロールプロパントリアクリレート

M-4:フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート

M-5:平均8モルのプロピレンオキシドを付加したポリプロピレングリコールにエチレンオキシドをさらに両端にそれぞれ平均3モル付加したグリコールのジメタクリレート

I-1:ベンゾフェノン

50 I-2:ベンジルジメチルケタール

(9)

特開平10-239840

15

16

I-3: ミヒラーズケトン

*D-1: ロイコクリスタルバイオレット

I-4: 2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェ

D-2: ダイヤモンドグリーン

ニルイミダゾリル二量体

【0066】

I-5: 2,4-ジエチルチオキサントン

【表1】

I-6: p-ジメチルアミノ安息香酸エチル

*

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5	比較例6
P-1		71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	157.2	157.2	157.2	157.2	157.2
O-1		55									
O-2			55								
O-3				55							
O-4					55						
O-5						55					
O-11							30				
O-12								30			
O-13									30		
O-14										30	
O-15											30
M-1							5	5	5	5	5
M-3		5	5	5	5	5	1	1	1	1	1
M-5		8	8	8	8	8	4	4	4	4	4
I-1		6	6	6	6	6					
I-3		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					
I-5							1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
I-6							3	3	3	3	3
D-1		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D-2		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
耐サンドブラスト性	[sec]	○85	○85	○90	○80	○80	○70	○70	○70	○65	○65
現像性	[sec]	60	60	70	70	70	60	60	70	70	70
レジストライン密着性*1	[μ m]	○70	○70	△80	△80	△80	○60	○60	○70	○70	○70
レジストライン密着性*2	[μ m]	○60	○60	○70	○70	○70	○50	○50	○60	○60	○60

*1: 被加工基材にソーダガラスを用いたもの

*2: 被加工基材にガラスペースト塗布済みソーダガラスを用いたもの

【0067】

※ ※【表2】

		実施例5	実施例6	比較例7	比較例8	比較例9	実施例7	実施例8	比較例10	比較例11	比較例12
P-1		71.5	71.5	71.5	71.5	71.5					
P-2							157.2	157.2	157.2	157.2	157.2
O-1							30				
O-2								30			
O-3									30		
O-4										30	
O-5											30
O-16		40									
O-17			40								
O-18				40							
O-19					40						
O-20						40					
M-1		10	10	10	10	10					
M-3		10	10	10	10	10					
M-4							10	10	10	10	10
M-5		10	10	10	10	10					
I-2		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
I-3		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-1		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D-2		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
耐サンドブラスト性	[sec]	○80	○80	○80	○75	○75	○75	○75	○80	○75	○75
現像性	[sec]	50	50	50	60	60	70	70	80	80	80
レジストライン密着性*1	[μm]	○70	○70	△80	△90	△80	○60	○60	○70	○70	△80
レジストライン密着性*2	[μm]	○60	○60	○70	△80	○70	○50	○50	○60	○60	○70

*1: 被加工基材にソーダガラスを用いたもの

*2: 被加工基材にガラスベースト塗布済みソーダガラスを用いたもの

		実施例9	実施例10	比較例13	比較例14	比較例15	実施例11	実施例12	比較例16	比較例17	比較例18
P-2		85.8	85.8	85.8	85.8	85.8					
P-3							138	138	138	138	138
O-6							35				
O-7								35			
O-8									35		
O-9										35	
O-10											35
O-11		45									
O-12			45								
O-13				45							
O-14					45						
O-15						45					
M-1		10	10	10	10	10					
M-2		6	6	6	6	6	17	17	17	17	17
M-3		4	4	4	4	4	3	3	3	3	3
I-2							2	2	2	2	2
I-3							0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
I-4							2	2	2	2	2
I-5		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2					
I-6		3	3	3	3	3					
D-1		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D-2		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
耐サンドブラスト性	[sec]	○85	○85	○80	○85	○80	○80	○80	○80	○80	○75
現像性	[sec]	70	70	80	80	80	50	50	60	60	60
レジストライン密着性*1	[μm]	○70	○70	△80	△80	△80	○60	○60	○70	○70	○70
レジストライン密着性*2	[μm]	○60	○60	○70	○70	○70	○50	○50	○60	○60	○60

*1：被加工基材にソーダガラスを用いたもの

*2：被加工基材にガラスペースト塗布済みソーダガラスを用いたもの

21

22

		実施例13	実施例14	比較例19	比較例20	比較例21	実施例15	実施例16	比較例22	比較例23	比較例24
P-3		86.3	86.3	86.3	86.3	86.3					
P-4							103.5	103.5	103.5	103.5	103.5
O-1							45				
O-2								45			
O-3									45		
O-4										45	
O-5											45
O-11		55									
O-12			55								
O-13				55							
O-14					55						
O-15						55					
M-1							5	5	5	5	5
M-2		11	11	11	11	11	5	5	5	5	5
M-3		2	2	2	2	2	3	3	3	3	3
M-4							5	5	5	5	5
I-1		1	1	1	1	1	3	3	3	3	3
I-2		3	3	3	3	3	1	1	1	1	1
I-3		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
I-4		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
O-1		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
O-2		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
耐サンドブラスト性	[sec]	○80	○80	○80	○80	○75	○80	○80	○85	○80	○75
現像性	[sec]	50	50	60	60	60	50	50	60	60	60
レジストライン密着性*1	[μm]	○70	○70	△80	△80	△80	○70	○70	△80	△80	△80
レジストライン密着性*2	[μm]	○65	○65	△75	△75	△75	○60	○60	○70	○70	○70

*1：被加工基材にソーダガラスを用いたもの

*2：被加工基材にガラスペースト塗布済みソーダガラスを用いたもの

【0070】

* * 【表5】

	実施例17	実施例18	比較例25	比較例26	比較例27	実施例19	実施例20	比較例28	比較例29	比較例30
P-4	86.3	86.3	86.3	86.3	86.3	189.7	189.7	189.7	189.7	189.7
O-11	40									
O-12		40								
O-13			40							
O-14				40						
O-15					40					
O-16						30				
O-17							30			
O-18								30		
O-19									30	
O-20										30
M-1	10	10	10	10	10					
M-2	10	10	10	10	10					
M-3	10	10	10	10	10					
M-4						5	5	5	5	5
M-5						5	5	5	5	5
I-1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
I-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
I-3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
I-4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
D-1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
耐サンドブラスト性	[sec]	○80	○80	○75	○80	○75	○70	○70	○70	○65
現像性	[sec]	60	60	70	70	70	60	60	70	70
レジストライン密着性*1	[μm]	○70	○70	△80	△80	△80	○60	○60	○70	○70
レジストライン密着性*2	[μm]	○60	○60	○70	○70	○70	○50	○50	○60	○60

*1: 被加工基材にソーダガラスを用いたもの

*2: 被加工基材にガラスペースト塗布済みソーダガラスを用いたもの

【0071】

【発明の効果】本発明のサンドブラスト用感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性樹脂積層体は、ガラス、低融点ガラス、セラミックス等の被加工基材に適用する際に、感度、解像度、現像性、密着性に優れ、サンドブラスト用のマスク材として被加工基材に微細なパターンを歩留まりよく加工できるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感光性樹脂積層体の1例を示す断面図である。

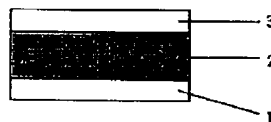
【図2】本発明の感光性樹脂積層体を用いて被加工基材*

*上に微細なパターンを加工する方法の1例を示す断面図である。

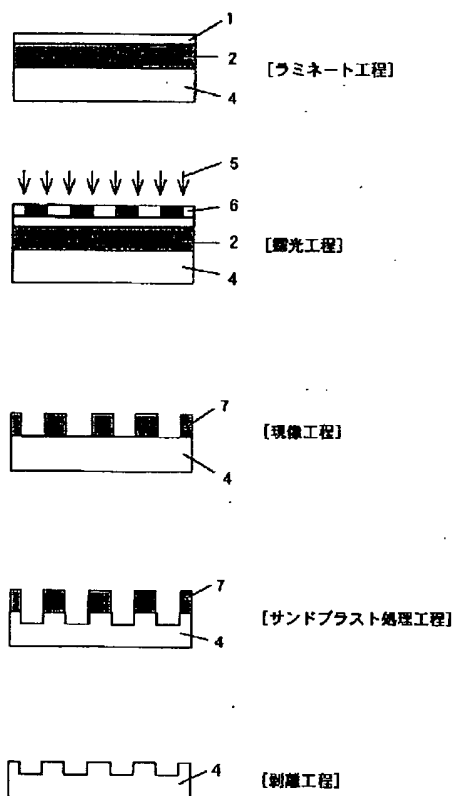
【符号の説明】

- 1: 支持体
- 2: 感光性樹脂層
- 3: 剥離フィルム（保護層）
- 4: 被加工基材
- 5: 活性光線
- 6: フォトマスク
- 7: 感光性樹脂層（光硬化部分）

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/004

H 0 1 J 9/02

// B 2 4 C 1/04

識別記号

5 1 2

F I

G 0 3 F 7/004

H 0 1 J 9/02

B 2 4 C 1/04

5 1 2

F

C